

535, 418

Rec'd PCT/PTO 19 MAY 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



10/535418



(43) Date de la publication internationale  
10 juin 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/048620 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C21D 1/19, C22C 38/14

(74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; Usinor DIR PI, Immeuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Defense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003359

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, GB, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU, SC, SD, SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
13 novembre 2003 (13.11.2003)

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/14424 19 novembre 2002 (19.11.2002) FR

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN ABRASION RESISTANT STEEL PLATE AND PLATE OBTAINED

(54) Titre : PROCEDE POUR FABRIQUER UNE TOLE EN ACIER RESISTANT A L'ABRASION ET TÔLE OBTENUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an abrasion resistant steel plate having a chemical composition comprising: 0.35 % ≤ C ≤ 0.8 %, 0 % ≤ Si ≤ 2 %; 0 % ≤ Al ≤ 2 %; 0.35 % ≤ Si + Al ≤ 2 %; 0 % ≤ Mn ≤ 2.5 %; 0 % ≤ Ni ≤ 5 %; 0 % ≤ Cr ≤ 5 %; 0 % ≤ Mo ≤ 0.050; 0 % ≤ W ≤ 1 %; 0.1 % ≤ Mo +W/2 ≤ 0.5 %; 0 % ≤ B ≤ 0.02 %; 0 % ≤ Ti ≤ 2 %; 0 % ≤ Zr ≤ 4 %; 0.05 % ≤ Ti + Zr/2 ≤ 2 %; 0 % ≤ S ≤ 0.15 %; N ≤ 0.03; optionally 0 % to 1.5 % of Cu; optionally Nb, Ta or V with Nb/2 + Ta/4 + V ≤ 0.5 %; optionally less than 0.1 % of Se, Te, Ca, Bi or Pb; the rest being iron and impurities; the composition satisfying: 0.1 % < C\* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 ≤ 0.55 % and 1.05xMn + 0.54xNi + 0.50xCr + 0.3x(Mo + W/2)<sup>1/2</sup> + K > 1.8, with K = 0.5 if B ≥ 0.0005 % and K = 0 if B < 0.0005 % and Ti+Zr/2-7xN/2 ≥ 0.05 %; hardening after austenitization while cooling at a speed > 0.5 °C/s between a temperature > AC<sub>3</sub> and ranging between T = 800 - 270xC\* - 90xMn - 37xNi - 70XCr - 83x(Mo + W/2) and T-50 °C; then at a core speed V<sub>r</sub> < 1150xep<sup>-1.7</sup> between T and 100 °C, (ep = plate thickness in mm); cooling down to room temperature. The invention also concerns the resulting plate

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour fabriquer une tôle en acier résistant à l'abrasion de composition chimique: 0,35% < C < 0,8%, 0% < Si < 2%; 0% < Al < 2%; 0,35% < Si + Al < 2%; 0% < Mn < 2,5%; 0% < Ni < 5%; 0% < Cr < 5%; 0% < Mo < 0,050; 0% < W < 1%; 0,1% < Mo +W/2 < 0,5%; 0% < B < 0,02%; 0% < Ti < 2%; 0% < Zr < 4%; 0,05% < Ti + Zr/2 < 2%; 0% < S < 0,15%; N< 0,03; éventuellement de 0% à 1,5% de Cu ; éventuellement Nb, Ta ou V avec Nb/2 + Ta/4 + V < 0,5% ; éventuellement moins de 0,1 % de Se, Te, Ca, Bi ou Pb; reste étant du fer et des impuretés ; la composition satisfaisant: 0,1 % < C\* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 < 0,55% et 1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)<sup>1/2</sup> + K > 1,8, avec K = 0,5 si B > 0,0005% et K = 0 si B < 0,0005% et Ti+Zr/2-7xN/2 > 0,05%. On trempe après austénitisation avec une refroidissement à une vitesse > 0,5°C/s entre une température > AC<sub>3</sub> et comprise entre T = 800 - 270xC\* - 90xMn - 37xNi - 70XCr - 83x(Mo + W/2) et T-50°C; puis à une vitesse à coeur V<sub>r</sub> < 1150xep<sup>-1.7</sup> entre T et 100°C, ep = épaisseur de la tôle en mm ; on refroidit jusqu'à la température ambiante. Tôle obtenue.

WO 2004/048620 A1



*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## PROCEDE POUR FABRIQUER UNE TOLE EN ACIER RESISTANT A L'ABRASION ET TÔLE OBTENUE

5

La présente invention est relative à un acier résistant à l'abrasion et à son procédé de fabrication.

Les aciers résistant à l'abrasion sont bien connus et sont, en général, des aciers de dureté élevée (comprise entre 400 et 500 Brinell) ayant une structure martensitique, et contenant de 0,12% à 0,3% de carbone. Il est en général admis que pour augmenter la résistance à l'usure il suffit d'augmenter la dureté, mais cela se fait au détriment d'autres propriétés telles que l'aptitude au soudage ou à la mise en forme par pliage, par exemple. Aussi, afin d'obtenir des aciers ayant tout à la fois une très bonne résistance à l'usure et une bonne aptitude à la mise en œuvre, on a recherché d'autres moyens que l'augmentation de dureté.

C'est ainsi qu'on a proposé dans EP 0527 276 et dans US 5,393,358 d'améliorer la résistance à l'abrasion d'un acier contenant de 0,05% à 0,45% de carbone, jusqu'à 1% de silicium, jusqu'à 2% de manganèse, jusqu'à 2% de cuivre, jusqu'à 10% de nickel, jusqu'à 3% de chrome, jusqu'à 3% de molybdène, du bore, du niobium et du vanadium, en ajoutant de 0,015% à 1,5% de titane, de façon à former de gros carbures de titane. Cet acier est trempé et comporte de ce fait une structure martensitique, l'augmentation de résistance à l'abrasion étant obtenue par la présence de gros carbures de titane. Mais, plus particulièrement lorsque l'acier est coulé en lingots, cette amélioration est limitée car, sous l'effet des sollicitations abrasives, les carbures se déchaussent et ne remplissent plus leur rôle. En outre, dans ces aciers, la présence de gros carbures de titane détériore la ductilité. Il en résulte que les tôles fabriquées avec ces aciers sont difficiles à planer et à plier, ce qui limite leurs utilisations possibles.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients, en proposant une tôle en acier résistant à l'abrasion ayant une bonne planéité et qui, toutes choses égales par ailleurs, présente une résistance à l'abrasion, meilleure que celle des aciers connus.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer une pièce, et notamment une tôle, en acier pour abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

$$0,35\% \leq C \leq 0,8\%$$

5

$$0\% \leq Si \leq 2\%$$

$$0\% \leq Al \leq 2\%$$

$$0,35\% \leq Si + Al \leq 2\%$$

$$0\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

$$0\% \leq Ni \leq 5\%$$

10

$$0\% \leq Cr \leq 5\%$$

$$0\% \leq Mo \leq 0,50\%$$

$$0\% \leq W \leq 1,00\%$$

$$0,1\% \leq Mo + W/2 \leq 0,50\%$$

$$0\% \leq Cu \leq 1,5\%$$

15

$$0\% \leq B \leq 0,02\%$$

$$0\% \leq Ti \leq 2\%$$

$$0\% \leq Zr \leq 4\%$$

$$0,05\% \leq Ti + Zr/2 \leq 2\%$$

$$0\% \leq S \leq 0,15\%$$

20

$$N \leq 0,03\%$$

- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que  $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$ ,
  - éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1% ,
- 25 le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes, avec  $C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8$ :

$$0,10\% \leq C^* \leq 0,55\%$$

et :

30  $Ti + Zr/2 - 7xN/2 \geq 0,05\%$

et :

$$1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8 \text{ ou mieux } 2$$

avec :  $K = 0,5$  si  $B \geq 0,0005\%$  et  $K = 0$  si  $B < 0,0005\%$ ,

selon ce procédé, on soumet la pièce ou la tôle à un traitement thermique de trempe, effectué dans la chaude de mise en forme à chaud telle que le laminage ou après austénitisation par réchauffage dans un four, qui consiste à :

- refroidir la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne supérieure à  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  entre une température supérieure à  $\text{AC}_3$  et une température comprise entre  $T = 800 - 270x\text{C}^* - 90x\text{Mn} - 37x\text{Ni} - 70\text{XCr} - 83x(\text{Mo} + \text{W}/2)$ , et  $T-50^{\circ}\text{C}$ , la température étant exprimée en  $^{\circ}\text{C}$  et les teneurs en  $\text{C}^*$ ,  $\text{Mn}$   $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  et  $\text{W}$ , étant exprimées en % en poids,
- puis refroidir la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur  $V_r < 1150x\text{ep}^{-1,7}$  (en  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) et supérieure à  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{s}$  entre la température  $T$  et  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{ep}$  étant l'épaisseur de la tôle exprimée en mm,
- et à refroidir la tôle jusqu'à la température ambiante, éventuellement, on effectue un planage.

Eventuellement, la trempe peut être suivie d'un revenu à une température inférieure à  $350^{\circ}\text{C}$ , et de préférence inférieure à  $250^{\circ}\text{C}$ .

L'invention concerne également une pièce, et notamment une tôle obtenue notamment par ce procédé, l'acier ayant une structure constituée de 5% à 20% d'austénite retenue, le reste de la structure étant martensitique ou martensito-bainitique avec des carbures. Lorsque la pièce est une tôle, son épaisseur peut être comprise entre 2 mm et 150 mm et sa planéité peut être caractérisée par une flèche inférieure ou égale à 12 mm/m, et de préférence inférieure à 5 mm/m.

Lorsque la teneur en carbone est telle que :

$$0,1\% \leq \text{C} - \text{Ti}/4 - \text{Zr}/8 + 7x\text{N}/8 \leq 0,2\%$$

la dureté est, de préférence, comprise entre 280 HB et 450 HB.

Lorsque la teneur en carbone est telle que :

$$0,2\% < \text{C} - \text{Ti}/4 - \text{Zr}/8 + 7x\text{N}/8 \leq 0,3\%$$

la dureté est, de préférence, comprise entre 380 HB et 550 HB.

Lorsque la teneur en carbone est telle que :

$$0,3\% < \text{C} - \text{Ti}/4 - \text{Zr}/8 + 7x\text{N}/8 \leq 0,5\%$$

la dureté est, de préférence, comprise entre 450 HB et 650 HB.

L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative et être illustrée par des exemples.

Pour fabriquer une tôle selon l'invention, on élabore un acier dont la composition chimique comprend, en % en poids :

- de 0,35% à 0,8% de carbone, et de préférence, plus de 0,45%, voire plus de 0,5%, et de 0% à 2% de titane, de 0% à 4% de zirconium, ces teneurs devant être telles que :  $0,05\% \leq Ti+Zr/2 \leq 2\%$ . Le carbone est destiné d'une part à obtenir une structure martensitique suffisamment dure, d'autre part à former des carbures de titane et/ou de zirconium. La somme  $Ti+Zr/2$  doit être supérieure à 0,05%, de préférence supérieure 0,10%, et mieux encore, supérieure à 0,3%, ou même supérieure à 0,5% pour qu'il y ait un minimum de carbures formés, mais doit rester inférieure à 2%, et de préférence inférieure ou égale à 0,9%, car au-delà, la ténacité et l'aptitude à la mise en œuvre sont détériorées.
- 5 10 - De 0% (ou des traces) à 2% de silicium et de 0% (ou des traces) à 2% d'aluminium, la somme  $Si+Al$  étant comprise entre 0,35% et 2% et de préférence supérieure à 0,5%, et mieux encore, supérieure à 0,7%. Ces éléments, qui sont des désoxydants, ont en outre pour effet de favoriser l'obtention d'une austénite retenue métastable fortement chargée en carbone dont la transformation en martensite s'accompagne d'un gonflement important favorisant l'ancre des carbures de titane.
- 15 20 - De 0% (ou des traces) à 2% ou même 2,5% de manganèse, de 0% (ou des traces) à 4% ou même 5% de nickel et de 0% (ou des traces) à 4% ou même 5% de chrome, pour obtenir une trempabilité suffisante et ajuster les différentes caractéristiques mécaniques ou d'emploi. Le nickel a, en particulier un effet favorable sur la ténacité, mais cet élément est cher. Le chrome forme également de fins carbures dans la martensite ou la bainite.
- 25 30 - De 0% (ou des traces) à 0,50% de molybdène. Cet élément augmente la trempabilité et forme dans la martensite ou dans la bainite de fins carbures durcissants notamment par précipitation par auto revenu au cours du refroidissement. Il n'est pas nécessaire de dépasser une teneur de 0,50% pour obtenir l'effet désiré en particulier en ce qui concerne la précipitation de carbures durcissants. Le molybdène peut être remplacé, en tout ou partie, par un poids double de tungstène. Néanmoins cette substitution n'est pas recherchée en pratique car elle n'offre pas d'avantage par rapport au molybdène et est plus coûteuse.
- Eventuellement de 0% à 1,5% de cuivre. Cet élément peut apporter un durcissement supplémentaire sans détériorer la soudabilité. Au-delà de 1,5%, il

n'a plus d'effet significatif, il engendre des difficultés de laminage à chaud et coûte inutilement cher.

- De 0% à 0,02% de bore. Cet élément peut être ajouté de façon optionnelle afin d'augmenter la trempabilité. Pour que cet effet soit obtenu, la teneur en bore doit, de préférence, être supérieure à 0,0005% ou mieux 0,001%, et n'a pas besoin de dépasser sensiblement 0,01%.
- Jusqu'à 0,15% de soufre. Cet élément est un résiduel en général limité à 0,005% ou moins, mais sa teneur peut être volontairement augmentée pour améliorer l'usinabilité. A noter qu'en présence de soufre, pour éviter des difficultés de transformation à chaud, la teneur en manganèse doit être supérieure à 7 fois la teneur en soufre.
- Eventuellement au moins un élément pris parmi le niobium, le tantalum et le vanadium, en des teneurs telles que  $Nb/2+Ta/4+V$  reste inférieure à 0,5% afin de former des carbures relativement gros qui améliorent la tenue à l'abrasion. Mais les carbures formés par ces éléments sont moins efficaces que ceux qui sont formés par le titane ou le zirconium, c'est pour cela qu'ils sont optionnels et ajoutés en quantité limitée.
- Eventuellement un ou plusieurs éléments pris parmi le sélénium, le tellure, le calcium, le bismuth et le plomb en des teneurs inférieures à 0,1% chacun. Ces éléments sont destinés à améliorer l'usinabilité. A noter que, lorsque l'acier contient du Se et/ou du Te, la teneur en manganèse doit être suffisante compte tenu de la teneur en soufre pour qu'il puisse se former des séléniures ou des tellurures de manganèse.
- Le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. Parmi les impuretés, il y a en particulier l'azote dont la teneur dépend du procédé d'élaboration mais ne dépasse en général pas 0,03%. Cet élément peut réagir avec le titane ou le zirconium pour former des nitrides qui ne doivent pas être trop gros pour ne pas détériorer la ténacité. Afin d'éviter la formation de gros nitrides, le titane et le zirconium peuvent être ajoutés dans l'acier liquide de façon très progressive, par exemple en mettant au contact de l'acier liquide oxydé une phase oxydée telle qu'un laitier chargé en oxydes de titane ou de zirconium, puis en désoxydant l'acier liquide, de façon à faire diffuser lentement le titane ou le zirconium depuis la phase oxydée vers l'acier liquide.

En outre, afin d'obtenir des propriétés satisfaisantes, les teneurs en carbone, titane, zirconium, et azote doivent être telles que :

$$0,1\% \leq C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \leq 0,55\%$$

L'expression  $C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 = C^*$  représente la teneur en carbone

5 libre après précipitation des carbures de titane et de zirconium, compte tenu de la formation de nitrides de titane et de zirconium. Cette teneur en carbone libre  $C^*$  doit être supérieure à 0,1%, et de préférence supérieure ou égale à 0,22%, pour avoir une martensite ayant une dureté minimale, mais au-delà de 0,55% la ténacité et l'aptitude à la mise en œuvre sont trop détériorées.

10 De plus, la composition chimique doit être choisie de telle sorte que la trempabilité de l'acier soit suffisante, compte tenu de l'épaisseur de la tôle qu'on souhaite fabriquer. Pour cela, la composition chimique doit satisfaire la relation:

$$\text{Tremp} = 1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8 \text{ ou mieux } 2$$

avec :  $K = 0,5$  si  $B >$  ou égal 0,0005% et  $K = 0$  si  $B < 0,0005\%$ ,

15 A noter que, plus particulièrement lorsque Tremp est compris entre 1,8 et 2, il est préférable que la teneur en silicium soit supérieure à 0,5% de façon à favoriser la formation d'austénite retenue.

En outre, les teneurs en Ti, Zr et N doivent, de préférence, être telles que :

20  $Ti + Zr/2 - 7xN/2 \geq 0,05\%$ , et mieux supérieure à 0,1%, et mieux encore, supérieure à 0,3% pour que la teneur en carbures soit suffisante.

Enfin, et pour obtenir une bonne tenue à l'abrasion, la structure micrographique de l'acier est constituée de martensite ou de bainite ou d'un mélange de ces deux structures, et de 5% à 20% d'austénite retenue. Cette structure comprenant en outre des gros carbures de titane ou de zirconium, voire des carbures 25 de niobium, de tantale ou de vanadium, formés à haute température. Les inventeurs ont constaté que l'efficacité des gros carbures pour l'amélioration de la tenue à l'abrasion pouvait être obérée par le déchaussement prématuré de ceux-ci et que ce déchaussement pouvait être évité par la présence d'austénite métastable qui se transforme en martensite fraîche sous l'effet des phénomènes d'abrasion. La 30 transformation de l'austénite métastable en martensite fraîche se faisant par gonflement, cette transformation dans la sous-couche abrasée augmente la résistance au déchaussement des carbures et, ainsi, améliore la résistance à l'abrasion.

D'autre part, la dureté élevée de l'acier et la présence de carbures de titane fragilisant imposent de limiter autant que possible les opérations de planage. De ce point de vue, les inventeurs ont constaté qu'en ralentissant de façon suffisante le refroidissement dans le domaine de transformation bainito-martensitique, on réduit 5 les déformations résiduelles des produits, ce qui permet de limiter les opérations de planage. Les inventeurs ont constaté qu'en refroidissant la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement  $V_r < 1150xep^{-1.7}$ , (dans cette formule,  $ep$  est l'épaisseur de la tôle exprimée en mm, et la vitesse de refroidissement est exprimée en °C/s) en dessous d'une température  $T = 800 - 270xC^* - 90xMn - 37xNi - 70XCr - 83x(Mo + 10 W/2)$ , (exprimée en °C), d'une part on favorisait l'obtention d'une proportion significative d'austénite résiduelle, et d'autre part, on réduisait les contraintes résiduelles engendrées par les changements de phase.

Pour fabriquer une tôle ayant une bonne résistance à l'abrasion et bien plane, on élabore l'acier, on le coule sous forme de brame ou de lingot. On lamine à chaud 15 la brame ou le lingot pour obtenir une tôle qu'on soumet à un traitement thermique permettant tout à la fois d'obtenir la structure souhaitée et une bonne planéité sans planage ultérieur ou avec un planage limité. Le traitement thermique peut être effectué directement dans la chaude de laminage ou réalisé ultérieurement, éventuellement après un planage à froid ou à mi-chaud.

20 Pour réaliser le traitement thermique :

- on chauffe l'acier au-dessus du point  $AC_3$  de façon à lui conférer une structure entièrement austénitique,
- puis on le refroidit à une vitesse de refroidissement moyenne supérieure à la vitesse critique de transformation bainitique jusqu'à une température égale ou 25 légèrement inférieure (de moins de 50°C environ) à une température  $T = 800 - 270xC^* - 90xMn - 37xNi - 70XCr - 83x(Mo + W/2)$ , (exprimée en °C),
- puis, entre la température ainsi définie (c'est à dire comprise entre  $T$  et  $T - 50°C$  environ) et 100°C environ, on refroidit la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur  $V_r$  comprise entre 0,1°C/s, pour obtenir une dureté suffisante, et 30  $1150xep^{-1.7}$ , pour obtenir la structure souhaitée,
- et on refroidit la tôle jusqu'à la température ambiante, de préférence, sans que ce soit obligatoire, à une vitesse lente.

En outre, on peut effectuer un traitement de détente à une température inférieure ou égale à 350°C, et de préférence inférieure ou égale à 250°C.

On obtient ainsi une tôle, dont l'épaisseur peut être comprise entre 2 mm et 150 mm, ayant une excellente planéité caractérisée par une flèche inférieure à 12 mm par mètre sans planage ou avec un planage modéré. La tôle a une dureté comprise entre 280HB et 650HB. Cette dureté dépend principalement de la teneur en carbone libre  $C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8$ .

En fonction des teneurs en carbone libre  $C^*$ , on peut définir plusieurs domaines correspondant à des niveaux de dureté croissant, et en particulier :

- a)  $0,1\% \leq C^* \leq 0,2\%$ , la dureté est comprise entre 280HB et 450HB environ,
- b)  $0,2\% < C^* \leq 0,3\%$ , la dureté est comprise entre 380HB et 550HB environ,
- c)  $0,3\% < C^* \leq 0,5\%$ , la dureté est comprise entre 450HB et 650HB environ.

La dureté étant fonction de la teneur en carbone libre  $C^*$ , la même dureté peut être obtenue avec des teneurs en titane ou zirconium très différentes. A dureté égale, la résistance à l'abrasion est d'autant plus élevée que la teneur en titane ou zirconium est importante. De même, à teneur en titane ou zirconium égale, la résistance à l'abrasion est d'autant meilleure que la dureté est élevée. De plus, la mise en œuvre de l'acier est d'autant plus facile que la teneur en carbone libre est faible, mais à teneur en carbone libre égale, la ductilité est d'autant meilleure que la teneur en titane est faible. L'ensemble de ces considérations permet de choisir les teneurs en carbone et titane ou zirconium qui conduisent à l'ensemble des propriétés les mieux adaptées à chaque domaine d'application.

Selon les niveaux de dureté, les utilisations sont par exemple :

- 280 à 450 HB : godets, bennes de camions et de dumpers, blindages de cyclones, trémies, moules à parpaings,
- 380 à 550 HB : blindages de broyeurs à percussion, lame d'attaque de bulldozer, lames de benne preneuse, grilles de cribles,
- 450 à 650 HB : plaques de blindage de broyeur à cylindres, renforts de godets, renforts sous lame d'attaque, bouclier de lame éperon, bord d'attaque.

A titre d'exemple, on considère des tôles en aciers repérés A à G selon l'invention et H à J selon l'art antérieur. Les compositions chimiques des aciers, exprimés en  $10^{-3}$  % en poids, ainsi que la dureté, la teneur en austénite résiduelle de la structure et un indice de résistance à l'usure Rus, sont reportées au tableau 1.

Tableau 1

	C	Si	Al	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Ti	B	N	HB	% aust	Rus
A	360	850	50	1300	500	700	100	500	400	2	6	460	10	1,42
B	640	850	50	400	1500	700	110	450	620	3	7	555	14	2,72
C	590	520	570	550	320	1850	470	-	540	-	7	570	12	2,24
D	705	460	630	1090	280	2450	430	100	825	-	7	580	13	3,14
E	690	370	25	740	310	2100	460	-	795	-	6	605	10	2,83
F	350	810	30	1200	270	1350	380		160	2	6	510	8	1,32
G	390	790	35	1210	250	1340	390		405	3	6	495	11	1,77
H	340	380	30	1260	470	820	370	-	410	3	6	475	1	0,86
I	315	330	25	1230	180	1360	395		165	2	6	515	2	0,7
J	367	315	30	1215	210	1375	405		430	2	5	500	2	1,01

L'indice de résistance à l'usure Rus varie comme le logarithme de l'inverse de la perte de poids d'une éprouvette prismatique mise en rotation dans un bac contenant des granulats calibrés de quartzite.

Toutes les tôles ont une épaisseur de 30 mm, et les tôles correspondant aux aciers A à G ont été trempées conformément à l'invention, après austénitisation à 900°C.

- A près austénitisation, les conditions de refroidissement sont :
- pour les tôles en acier B et D: refroidissement à une vitesse moyenne de 0,7°C/s au-dessus de la température T définie plus haut, et à une vitesse moyenne de 0,13°C/s en dessous, conformément à l'invention;
  - pour les tôles en acier A, C, E, F, G : refroidissement à une vitesse moyenne de 6°C/s au-dessus de la température T définie plus haut, et à une vitesse moyenne de 1,4°C/s en dessous, conformément à l'invention ;
  - pour les tôles en acier H, I, J, données à titre de comparaison : austénitisation 900°C suivie de refroidissement à une vitesse moyenne de 20°C/s au dessus de la température T définie plus haut, et à une vitesse moyenne de 12°C/s en dessous.

Les tôles selon l'invention ont une structure martensito-bainitique contenant de 5% à 20% d'austénite retenue, alors que les tôles données à titre de comparaison ont une structure entièrement martensitique, c'est à dire, martensitique et ne contenant pas plus de 2 ou 3% d'austénite retenue. Toutes les tôles contiennent des carbures.

La comparaison des résistances à l'usure, montre que, à dureté et teneur en titane voisines, les tôles conformes à l'invention ont un coefficient Rus en moyenne supérieur de 0,5 à celui des tôles selon l'art antérieur. En particulier, la comparaison des exemples A et H qui diffèrent essentiellement par la structure (teneur en austénite résiduelle de 10% pour A, structure entièrement martensitique pour H) montre l'incidence de la présence d'austénite résiduelle dans la structure. Il est à noter que la différence de teneur en austénite résiduelle résulte à la fois de la différence entre les traitements thermiques et de la différence entre les teneurs en silicium.

On peut en outre observer que, toutes choses sensiblement égales par ailleurs, la contribution à la résistance à l'usure attribuable aux carbures de titane est significativement plus élevée quand leur présence est combinée avec celle d'austénite résiduelle, conformément à l'invention, que lorsque ces carbures sont précipités au sein d'une matrice essentiellement dépourvue d'austénite résiduelle. Ainsi pour des écarts similaires de teneurs en titane (et donc en TiC, le carbone étant toujours en excès), le couple d'aciers F,G (selon l'invention) se différencie nettement du couple d'aciers I,J, en terme de gain de tenue apporté par le titane. Pour F,G, le gain de résistance Rus apporté par 0,245% de Ti est de 0,46, alors qu'il n'est que de 0,31 pour un écart de 0,265% de Ti dans le cas du couple I,J.

Cette observation est attribuable à l'effet de sertissage accru des carbures de titane par la matrice environnante, quand celle-ci contient de l'austénite résiduelle susceptible de se transformer en martensite dure avec gonflement sous l'effet des sollicitations abrasives.

Par ailleurs, la déformation après refroidissement, sans planage, pour les tôles en acier selon l'invention est inférieure à 10mm/m, et est d'environ 15mm/m pour la tôle en acier H.

Il en résulte en pratique, soit la possibilité de livrer les produits sans planage, soit l'exécution d'un planage pour satisfaire une exigence de planéité plus sévère (par exemple 5mm/m) mais réalisée plus facilement et en introduisant moins de contraintes du fait de la déformation originelle moindre des produits selon l'invention.

REVENDICATIONS

1 – Procédé pour fabriquer une pièce, et par exemple une tôle, en acier résistant à l'abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

5                    $0,35\% \leq C \leq 0,8\%$

$0\% \leq Si \leq 2\%$

$0\% \leq Al \leq 2\%$

$0,35\% \leq Si + Al \leq 2\%$

$0\% \leq Mn \leq 2,5\%$

10                   $0\% \leq Ni \leq 5\%$

$0\% \leq Cr \leq 5\%$

$0\% \leq Mo \leq 0,50\%$

$0\% \leq W \leq 1,00\%$

$0,1\% \leq Mo + W/2 \leq 0,50\%$

15                   $0\% \leq B \leq 0,02\%$

$0\% \leq Ti \leq 2\%$

$0\% \leq Zr \leq 4\%$

$0,05\% \leq Ti + Zr/2 \leq 2\%$

$0\% \leq S \leq 0,15\%$

20                   $N < 0,03\%$

- éventuellement de 0% à 1,5% de cuivre,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que  $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$ ,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

25                  le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

$$0,1\% \leq C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \leq 0,55\%$$

et :

30                   $Ti + Zr/2 - 7xN/2 \geq 0,05\%$

et :

$$1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8$$

avec  $K = 0,5$  si  $B \geq 0,0005\%$  et  $K = 0$  si  $B < 0,0005\%$ ,

selon lequel on soumet la tôle à un traitement thermique de trempe, effectué dans la chaude de mise en forme à chaud et par exemple de laminage ou après austénitisation par réchauffage dans un four, pour réaliser la trempe :

- on refroidit la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne supérieure à  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  entre une température supérieure à  $\text{AC}_3$  et une température comprise entre  $T = 800 - 270x\text{C}^* - 90x\text{Mn} - 37x\text{Ni} - 70\text{XCr} - 83x(\text{Mo} + \text{W}/2)$ , avec  $\text{C}^* = \text{C} - \text{Ti}/4 - \text{Zr}/8 + 7x\text{N}/8$ , et  $T-50^{\circ}\text{C}$ ,
- puis on refroidit la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement à cœur  $V_r < 1150x\text{ep}^{-1,7}$  et supérieure à  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{s}$  entre la température  $T$  et  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{ep}$  étant l'épaisseur de la tôle exprimée en mm,
- on refroidit la pièce ou la tôle jusqu'à la température ambiante et on effectue, éventuellement, un planage.

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

$$1,05x\text{Mn} + 0,54x\text{Ni} + 0,50x\text{Cr} + 0,3x(\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + K > 2$$

15

3 - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que :

$$\text{C} > 0,45\%$$

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce  
20 que :

$$\text{Si} + \text{Al} > 0,5\%$$

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce  
25 que : .

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 > 0,10\%$$

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce  
30 que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 > 0,30\%$$

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce  
que :

$$\text{C}^* \geq 0,22\%$$

8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, en outre, on effectue un revenu à une température inférieure ou égale à 350°C.

9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que pour ajouter le titane dans l'acier, on met l'acier liquide au contact d'un laitier contenant du titane et on fait diffuser lentement le titane du laitier dans l'acier liquide.

10 – Pièce, et notamment tôle, en acier résistant à l'abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

10	$0,35\% \leq C \leq 0,8\%$
	$0\% \leq Si \leq 2\%$
	$0\% \leq Al \leq 2\%$
	$0,35\% \leq Si + Al \leq 2\%$
	$0\% \leq Mn \leq 2,5\%$
15	$0\% \leq Ni \leq 5\%$
	$0\% \leq Cr \leq 5\%$
	$0\% \leq Mo \leq 0,50\%$
	$0\% \leq W \leq 1,00\%$
	$0,1\% \leq Mo + W/2 \leq 0,50\%$
20	$0\% \leq B \leq 0,02\%$
	$0\% \leq Ti \leq 2\%$
	$0\% \leq Zr \leq 4\%$
	$0,05\% \leq Ti + Zr/2 \leq 2\%$
	$0\% \leq S \leq 0,15\%$
25	$N < 0,03\%$

- éventuellement de 0% à 1,5% de cuivre,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que  $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$ ,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

$$0,1\% \leq C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \leq 0,55\%$$

et :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 - 7x\text{N}/2 \geq 0,05 \%$$

et :

$$1,05x\text{Mn} + 0,54x\text{Ni} + 0,50x\text{Cr} + 0,3x(\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + K > 1,8$$

avec :  $K = 0,5$  si  $\text{B} \geq 0,0005\%$  et  $K = 0$  si  $\text{B} < 0,0005\%$ ,

- 5 dont la planéité est caractérisée par une flèche inférieure à 12mm/m, l'acier ayant une structure martensitique ou martensito-bainitique, ladite structure contenant en outre de 5% à 20% d'austénite retenue et des carbures.

11 – Pièce selon la revendication 10, caractérisée en ce que :

10  $1,05x\text{Mn} + 0,54x\text{Ni} + 0,50x\text{Cr} + 0,3x(\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + K > 2$

12 - Pièce selon la revendication 10 ou la revendication 11, caractérisée en ce que :

$$C > 0,45\%$$

15

13 – Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que :

$$\text{Si} + \text{Al} > 0,5\%$$

20 14 – Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 > 0,10\%$$

25 15 – Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée en ce que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 > 0,30\%$$

16 - Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée en ce que :

30  $C^* \geq 0,22\%$

17 – Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisée en ce qu'elle est une tôle d'épaisseur comprise entre 2 mm et 150 mm et dont la planéité est caractérisée par une flèche inférieure à 12mm/m.

18 – Pièce selon l'une quelconque de revendications 10 à 17, caractérisée en ce que la dureté est comprise entre 280 HB et 450 HB et :

$$0,1\% \leq C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \leq 0,2\%$$

5

19 - Pièce selon l'une quelconque de revendications 10 à 17, caractérisée en ce que la dureté est comprise entre 380 HB et 550 HB et :

$$0,2\% < C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \leq 0,3\%$$

10

20 - Pièce selon l'une quelconque de revendications 10 à 17, caractérisée en ce que la dureté est comprise entre 450 HB et 650 HB et :

$$0,3\% < C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \leq 0,5\%$$

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/FR 03/03359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C21D1/19 C22C38/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C21D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 527 276 A (NIPPON KOKAN KK) 17 February 1993 (1993-02-17) cited in the application ---	
A	US 6 080 247 A (ARNETT CHARLES R ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27) ---	
A	US 5 393 358 A (SHIKANAI NOBUO ET AL) 28 February 1995 (1995-02-28) cited in the application ---	
A	US 5 108 518 A (FUKUI KIYOSHI ET AL) 28 April 1992 (1992-04-28) --- -/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 April 2004

Date of mailing of the International search report

03/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 03/03359

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 249935 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 22 September 1997 (1997-09-22) abstract -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03359

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0527276	A	17-02-1993	AU	632187 B2	17-12-1992
			AU	6772090 A	12-12-1991
			CA	2033267 A1	07-12-1991
			EP	0527276 A1	17-02-1993
			FI	906406 A	07-12-1991
			GB	2244718 A	11-12-1991
			JP	4228536 A	18-08-1992
			US	5284529 A	08-02-1994
			US	5403410 A	04-04-1995
			US	5236521 A	17-08-1993
			ZA	9106413 A	29-04-1992
			ZA	9106416 A	29-04-1992
US 6080247	A	27-06-2000	US	5865385 A	02-02-1999
			AU	716971 B2	09-03-2000
			AU	6278798 A	09-09-1998
			BR	9805899 A	25-04-2000
			CA	2251106 A1	27-08-1998
			EP	0904154 A1	31-03-1999
			ID	19956 A	27-08-1998
			PL	329371 A1	29-03-1999
			WO	9836838 A1	27-08-1998
			ZA	9801348 A	24-08-1998
US 5393358	A	28-02-1995	JP	3089882 B2	18-09-2000
			JP	6256896 A	13-09-1994
			US	5284529 A	08-02-1994
			US	5403410 A	04-04-1995
			US	5236521 A	17-08-1993
US 5108518	A	28-04-1992	JP	1975374 C	27-09-1995
			JP	3188217 A	16-08-1991
			JP	7005970 B	25-01-1995
			DE	4040355 A1	04-07-1991
JP 09249935	A	22-09-1997	NONE		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der internationale No  
PCT 03/03359

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C21D1/19 C22C38/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C21D C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 527 276 A (NIPPON KOKAN KK) 17 février 1993 (1993-02-17) cité dans la demande ----	
A	US 6 080 247 A (ARNETT CHARLES R ET AL) 27 juin 2000 (2000-06-27) ----	
A	US 5 393 358 A (SHIKANAI NOBUO ET AL) 28 février 1995 (1995-02-28) cité dans la demande ----	
A	US 5 108 518 A (FUKUI KIYOSHI ET AL) 28 avril 1992 (1992-04-28) ----	-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  
**22 avril 2004**

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  
**03/05/2004**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé  
**Mollet, G**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De [REDACTED] Internationale No  
PCT/FR 03/03359

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 249935 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 22 septembre 1997 (1997-09-22) abrégé -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document International No

PCT/FR 03/03359

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0527276	A 17-02-1993	AU 632187 B2 AU 6772090 A CA 2033267 A1 EP 0527276 A1 FI 906406 A GB 2244718 A JP 4228536 A US 5284529 A US 5403410 A US 5236521 A ZA 9106413 A ZA 9106416 A	17-12-1992 12-12-1991 07-12-1991 17-02-1993 07-12-1991 11-12-1991 18-08-1992 08-02-1994 04-04-1995 17-08-1993 29-04-1992 29-04-1992
US 6080247	A 27-06-2000	US 5865385 A AU 716971 B2 AU 6278798 A BR 9805899 A CA 2251106 A1 EP 0904154 A1 ID 19956 A PL 329371 A1 WO 9836838 A1 ZA 9801348 A	02-02-1999 09-03-2000 09-09-1998 25-04-2000 27-08-1998 31-03-1999 27-08-1998 29-03-1999 27-08-1998 24-08-1998
US 5393358	A 28-02-1995	JP 3089882 B2 JP 6256896 A US 5284529 A US 5403410 A US 5236521 A	18-09-2000 13-09-1994 08-02-1994 04-04-1995 17-08-1993
US 5108518	A 28-04-1992	JP 1975374 C JP 3188217 A JP 7005970 B DE 4040355 A1	27-09-1995 16-08-1991 25-01-1995 04-07-1991
JP 09249935	A 22-09-1997	AUCUN	